

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-103079

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 04 B 35/49  
H 01 L 41/18

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7412-4G  
J-7131-5F

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月7日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全6頁)

⑮ 発明の名称 圧電磁器組成物

⑯ 特 願 昭58-207850

⑰ 出 願 昭58(1983)11月5日

⑱ 発 明 者 藤 井 博 満 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地

⑳ 代 理 人 弁理士 押田 良久

明 細 書

1. 発明の名称

圧電磁器組成物

2. 特許請求の範囲

1 基本組成式を



と表わし、 $W + X + Y + Z = 1$ としたとき、組成範囲を限定する  $A, W, X, Y, Z$  が下記式を満足する組成よりなることを特徴とする圧電磁器組成物。

$$0.960 \leq A \leq 0.985$$

$$0 \leq W \leq 0.70$$

$$0 \leq X \leq 0.50$$

$$\text{ただし、} 0.25 \leq W + X \leq 0.70$$

$$0.20 \leq Y \leq 0.40$$

$$0.075 \leq Z \leq 0.875$$

2 基本組成式を



と表わし、 $W + X + Y + Z = 1$ としたとき、組成範囲を限定する  $A, W, X, Y, Z$  が下

記式を満足する組成よりなる圧電磁器組成物において、Pbの5モル%までをCa, Sr, Ba原子の少なくとも1種で置換することを特徴とする圧電磁器組成物。

$$0.960 \leq A \leq 0.985$$

$$0 \leq W \leq 0.70$$

$$0 \leq X \leq 0.50$$

$$\text{ただし、} 0.25 \leq W + X \leq 0.70$$

$$0.20 \leq Y \leq 0.40$$

$$0.075 \leq Z \leq 0.875$$

3 基本組成式を



と表わし、 $W + X + Y + Z = 1$ としたとき、組成範囲を限定する  $A, W, X, Y, Z$  が下記式を満足する組成物に、

$\text{Li}_2\text{O}$  5モル%以下、 $\text{Na}_2\text{O}$  5モル%以下、

$\text{SnO}_2$  5モル%以下、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  2モル%以下、

$\text{Co}_2\text{O}_3$  2モル%以下、 $\text{NiO}$  8モル%以下、

$\text{ZnO}$  8モル%以下、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  8モル%以下、

の少なくとも1種を含有することを特徴とする圧

電磁器組成物。

$$0.960 \leq A \leq 0.985$$

$$0 \leq W \leq 0.70$$

$$0 \leq X \leq 0.50$$

$$\text{ただし、} 0.25 \leq W + X \leq 0.70$$

$$0.20 \leq Y \leq 0.40$$

$$0.075 \leq Z \leq 0.875$$

#### 4 基本組成式

$\text{Pb} \{ (\text{Zn}_{1/8} \cdot \text{Nb}_{2/8})_w \cdot (\text{Ni}_{1/8} \cdot \text{Nb}_{2/8})_x \cdot \text{Ti}_y \text{Zr}_z \} \text{O}_3$  と表わし、 $W + X + Y + Z = 1$  としたとき、組成範囲を限定する  $A, W, X, Y, Z$  が下記式を満足する組成よりなる圧電磁器組成物において、 $\text{Pb}$  の5モル多までを  $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  原子の少なくとも1種で置換し、かつ

$\text{Li}_2\text{O}$  5モル多以下、 $\text{Na}_2\text{O}$  5モル多以下、

$\text{SnO}_2$  5モル多以下、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  2モル多以下、

$\text{Co}_2\text{O}_3$  2モル多以下、 $\text{NiO}$  3モル多以下、

$\text{ZnO}$  3モル多以下、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  3モル多以下、

の少なくとも1種を含有することを特徴とする圧電磁器組成物。

の圧電特性がすぐれた材料が要望されているが、そうした材料の一つとして  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/8} \cdot \text{Nb}_{2/8})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Ni}_{1/8} \cdot \text{Nb}_{2/8})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  系磁器（以下  $\text{PZN} - \text{PNN} - \text{PT} - \text{PZ}$  と略称する）は用いられており、各種の用途に合せて改良がなされてきた。

すなわち、上記組成において  $\text{Pb}$  の一部を  $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  等で置換したり、あるいは  $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Co}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2, \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$  等酸化物（焼成により酸化物に変化するものも含む）を添加含有せしめて圧電特性の改良がなされた。しかし、いずれにおいても個々の特色はあるが、圧電定数（以下  $d_{31}, d_{33}$  と略称する）、電気機械結合係数（以下  $K_{31}, K_{33}$  と略称する）、及び誘電率（以下  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  と略称する）が共に大きく、かつキュリー点（以下  $T_c$  と略称する）が高く、特性すべてにすぐれた圧電磁器材料は皆無であった。

発明者は、 $\text{PZN} - \text{PNN} - \text{PT} - \text{PZ}$  の四成分固溶系磁器について、種々研究した結果、その四成分系の特定組成範囲にあるもの、又その特定組

$$0.960 \leq A \leq 0.985$$

$$0 \leq W \leq 0.70$$

$$0 \leq X \leq 0.50$$

$$\text{ただし、} 0.25 \leq W + X \leq 0.70$$

$$0.20 \leq Y \leq 0.40$$

$$0.075 \leq Z \leq 0.875$$

#### 8. 発明の詳細な説明

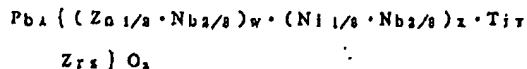
この発明は、通常の窯業的方法で磁器体に焼成したのち、分極電界を印加することによつて、電気的に活性化し、その残留圧電特性を利用する磁器組成物であつて、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/8} \cdot \text{Nb}_{2/8})\text{O}_3 - \text{Pb}(\text{Ni}_{1/8} \cdot \text{Nb}_{2/8})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  の四成分固溶系磁器における  $\text{Pb}$  量を化学量論値より若干減少せしめた磁器組成物に関する。

圧電磁器材料の代表的な用途の一つにスピーカ、センサーなど電気音響変換子があるが、この場合には小入力エネルギーに対して大きな変位と応力が出力できることが望まれる。この種の用途には、従来より、圧電定数（ $d_{31}, d_{33}$ ）、電気機械結合係数（ $K_{31}, K_{33}$ ）及び誘電率（ $\epsilon_{33}/\epsilon_0$ ）など

成範囲において  $\text{Pb}$  の一部を  $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  等で置換したもの、あるいは  $\text{Li}, \text{Na}, \text{Sn}, \text{Cr}$  等の酸化物を添加含有することにより、 $d_{31}, d_{33}, K_{31}, K_{33}, \epsilon_{33}/\epsilon_0$  が共に大きく、かつ通常の用途において使用上支障を来たさない程度に  $T_c$  が高い圧電磁器組成物が得られることを知見した。

すなわち、第1図に示す  $\text{PZN} - \text{PNN} - \text{PT} - \text{PZ}$  四成分固溶系磁器は、 $K_{31}, K_{33}$  分布の傾向と  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  分布の傾向が異なるため、 $K_{31}$  又は  $K_{33}$  が大となる組成を選定すると、 $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  はそれに比例して大きくなる場合と、逆に小さくなる場合がある。又、 $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  が大となる組成を選定すると、 $K_{31}$  又は  $K_{33}$  はそれに比例して大きくなる場合と、逆に小さくなる場合がある。更に、 $\text{PZN}$  又は  $\text{PNN}$  成分を増すと  $T_c$  が低下するなどの問題があつた。そして、 $\text{Pb}$  の一部を  $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  等で置換した場合  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  は増大するが、 $T_c$  は大巾に低下するため、置換前の基本組成材料の  $T_c$  が十分に大きくないと、置換後の  $T_c$  は実用上支障を来たすほどに低下する恐れがあつた。

発明者は、かかる現状にかんがみ、これら種々の欠点を除くため、第1図に示す四成分固溶系磁器を製する基本組成式



$$\text{ただし、} W + X + Y + Z = 1$$

において、組成Aについて研究を行った結果、化学量給値(A=1.00)より減少させることにより、 $d_{81}$ ,  $d_{88}$ ,  $K_{81}$ ,  $K_{88}$ ,  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  及び  $T_c$  のいずれをも増大できる組成が得られることを知った。

その一例を示すと、上記基本組成式において、 $W = X = 0.225$ ,  $Y = 0.825$ ,  $Z = 0.225$  の組成におけるPbの組成Aを化学量給値より減少させて、 $A = 1.00$  モル ~  $0.96$  モルに変化させた場合の  $d_{88}$ ,  $K_{88}$ ,  $T_c$  を測定した。その結果を第2図に示す。

その結果より、組成Aが1.00<sup>モル</sup>より減少することに従って、 $d_{88}$ ,  $K_{88}$ ,  $T_c$  はいずれも増大することがわかる。しかし、 $A = 0.975$  モル前後の極大点をすぎ、更に減少させれば  $d_{88}$ ,  $K_{88}$ ,  $T_c$  はいず

れも急激に減少する。

この知見に基いて、 $d_{81}$ ,  $d_{88}$ ,  $K_{81}$ ,  $K_{88}$ ,  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  が共に大きく、かつ  $T_c$  が通常の使用において支障を来たさない程度に高い組成範囲を前記基本組成式において求めると、

$$0.960 \leq A \leq 0.985$$

$$0 \leq W \leq 0.70$$

$$0 \leq X \leq 0.50$$

$$\text{ただし、} 0.25 \leq W + X \leq 0.70$$

$$0.20 \leq Y \leq 0.40$$

$$0.075 \leq Z \leq 0.375$$

を満足する組成範囲である。

この発明は、かかる組成範囲よりなる圧電磁器組成物にして、前記圧電特性及び  $T_c$  を満足するものを基本組成とする。

又、上記基本組成において、Pbの5モル%以下をCa, Sr, Ba原子の少なくとも1種で置換した圧電磁器組成物を含む。この場合も、 $d_{81}$ ,  $d_{88}$ ,  $K_{81}$ ,  $K_{88}$ ,  $\epsilon_{33}/\epsilon_0$  が共に大きく、かつ  $T_c$  も実用上支障をきたさない程度に高い圧電材料が

得られることがわかる。なお、Pbの一部をCa, Sr, Ba原子の少なくとも1種で置換すれば、前記基本組成式の組成Aが減少するが、置換前のA量は置換後のA量とCa, Sr, Ba原子の置換量の和に等しい。

更に、この発明は前記基本組成、又はその基本組成のPbの5<sup>モル</sup>%以下をCa, Sr, Ba原子の少なくとも1種で置換したものに、 $\text{Li}_2\text{O}$  5モル%以下、 $\text{Na}_2\text{O}$  5モル%以下、 $\text{SnO}_2$  5モル%以下、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  2モル%以下、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  2モル%以下、 $\text{NiO}$  3モル%以下、 $\text{ZnO}$  8モル%以下、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  8モル%以下の少なくとも1種を含有したものを含む。なお、この場合は焼成により上記酸化物を生成するものを添加してもよい。この場合も、すぐれた圧電特性及び  $T_c$  が得られる。

この発明の磁器組成物を製造する際は、原料として  $\text{PbO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  を所望の組成が得られるように配合する。

なお、必要に応じては、加熱により上記原料酸化物に分解する化合物、例えば  $\text{PbO}$  は  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  は  $\text{NiCO}_3$ ,  $\text{CaCO}$  は  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  は  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  等の形で配合するか、又それら酸化物相互の化合物を原料として使用できる。

又、原料の一つである  $\text{ZrO}_2$  には、しばしば少量のHfを含有するため、混合結晶中の4価金属原子の位置の一部をHf原子が占めることが考えられるが、HfはZrに比べ高価であり、工業的製造における使用は原価の高騰を来たすので、この発明ではZrの一部をHfで置換することは考えず、又Zr中に存在する微量のHfは無視して考える。

さらに、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  には数%以下の  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  が混入することがあるが、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  は  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  と化学的に類似の特性を示す。そのため、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の50%以下を  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  で置換した組成物の圧電特性は、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  のみを含有する組成物とほぼ同等の圧電特性が得られるので、数%以下の  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  が混入した  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を

使つても配合上何ら問題は起らない。

この発明における前記基本組成式で表わした圧電磁器組成物において、組成範囲を限定したのは、次の理由による。

Aは第2図より明らかなように、0.960モル未満又は0.985モルを超えると圧電特性及びキュリー点の改善効果が顕著でないから、 $0.960 \leq A \leq 0.985$ とした。

Yが0.20モル未満、Zが0.875モルを超えた範囲、又はYが0.40モルを超え、Zが0.075未満の範囲では $K_{22}$ 又は、及び $\epsilon_{11}/\epsilon_0$ が小さくなる。

Wが0.70モル、X 0.50モルをそれぞれ超え、かつ(W+X)が0.7モルを超えた範囲では $T_c$ が低下し、又(W+X)が0.25モル未満の範囲では $\epsilon_{11}/\epsilon_0$ が小さくなる。

したがって、前記のごとく、W、X、Y、Zの組成範囲を前記のとおり限定した。

Pbの一部と置換されるCa、Sr、Baは、置換量が5モル%を超えると $d_{33}$ 、 $K_{22}$ 、 $T_c$ が著しく

低下するので、5モル%以下に限定した。

$Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $SnO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Co_2O_3$ 、 $NiO$ 、 $ZnO$ 、 $Nb_2O_5$ は、いずれも $\epsilon_{11}/\epsilon_0$ を改善する効果があるが、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 及び $SnO_2$ はそれぞれ5モル%、 $Cr_2O_3$ 、 $Co_2O_3$ はそれぞれ2モル%を超えると磁器材料の固有抵抗が減少し、機械的応力による破壊点が低下するので好ましくない。X、 $NiO$ 、 $ZnO$ 及び $Nb_2O_5$ は、いずれもこの発明磁器の基本組成を構成する成分であつて、これら酸化物を過剰に添加すれば前記磁器の基本組成を乱すので、それぞれ8モル%以下に限定した。

次に、この発明の実施例について説明する。

原料を、第1表に示した組成になるように秤量し、ボールミルにて湿式混合し850℃で2時間仮焼きした後、再度ボールミルにて粒径1μ程度に粉碎した。この粉碎粉を寸法5mm×5mm×12mmの角棒状に加圧成形し、1200℃で1時間焼結を行つた。こうして得た焼結品の両面にAg電極を取付け、100℃のシリコンオイル中で4KV/mmの直流電界を80分間印加して分極処理を行つた。

分極処理後24時間を経過した製品磁器の圧電特性及びキュリー点を測定した。その結果を第1表に示す。なお、表中に※印を付した試料No. 1, 7, 18, 27, 38, 46, 59は、この発明の組成範囲を外れた磁器で比較例としてあげた。

第1表に示す結果より、比較例に比べ、いずれも $d_{33}$ 、 $K_{22}$ 、 $\epsilon_{11}/\epsilon_0$ が著しく大きく、又 $T_c$ も非常に高い。したがって、この発明の実施により、従来得ることができなかった、すぐれた圧電特性と高いキュリー点を有する圧電磁器を作ることができるのである。

(以下余白)

第 1 表

試料名	組成					Pb量 (モル%)	添加物 (モル%)	K <sub>2</sub> S	ε <sub>2</sub> /ε <sub>0</sub>	d <sub>11</sub> × 10 <sup>-12</sup> (g)	T <sub>c</sub> (°)
	A	W	X	Y	Z						
※ 1	1.00	0	0.5	0.80	0.20	—	—	—	61.0	3550	125
2	0.980	0	0.5	0.30	0.20	—	—	—	68.0	4070	145
3	0.965	0	0.5	0.80	0.20	—	—	—	66.0	3800	150
4	0.980	0	0.3	0.875	0.325	—	—	—	71.0	3840	240
5	0.965	0	0.3	0.40	0.80	—	—	—	70.5	3980	240
6	0.980	0	0.5	0.35	0.15	—	—	—	68.0	6220	140
※ 7	1.00	0	0.45	0.35	0.20	—	—	—	62.5	4100	170
8	0.985	0	0.45	0.35	0.20	—	—	—	68.5	4590	185
9	0.975	0	0.45	0.85	0.20	—	—	—	70.0	5050	195
10	0.965	0	0.45	0.35	0.20	—	—	—	68.5	4710	190
11	0.980	0	0.45	0.35	0.20	—	Sr 2.5	—	67.0	4980	170
12	0.985	0	0.45	0.85	0.20	—	Sr 5.0	—	65.5	5890	150
※ 13	0.910	0	0.45	0.35	0.20	—	Sr 7.5	—	61.0	4700	130
14	0.985	0	0.45	0.35	0.20	—	Li <sub>2</sub> O 5	—	70.5	4820	180
15	0.985	0	0.45	0.35	0.20	—	SnO <sub>2</sub> 5	—	69.0	4880	180
16	0.980	0	0.45	0.35	0.20	—	Li <sub>2</sub> O 2.5	—	70.5	5490	165
17	0.980	0.1875	0.4125	0.35	0.10	—	—	—	64.0	4720	145
18	0.980	0.1375	0.4125	0.30	0.15	—	—	—	63.5	6700	140
19	0.980	0.1125	0.3875	0.80	0.25	—	—	—	66.0	4510	210
20	0.980	0.075	0.225	0.375	0.825	—	—	—	73.0	3500	250
21	0.980	0.075	0.225	0.40	0.80	—	—	—	71.0	3900	255
22	0.975	0.30	0.30	0.80	0.10	—	—	—	62.0	5050	140
23	0.975	0.30	0.30	0.275	0.125	—	—	—	62.0	5990	140
24	0.975	0.225	0.225	0.275	0.275	—	—	—	64.5	4250	235
25	0.975	0.125	0.125	0.875	0.375	—	—	—	72.5	3950	15
26	0.975	0.125	0.125	0.40	0.35	—	—	—	67.0	3900	285
※ 27	1.00	0.225	0.225	0.825	0.225	—	—	—	68.0	4120	240
28	0.985	0.225	0.225	0.325	0.225	—	—	—	69.0	4600	255
29	0.975	0.225	0.225	0.325	0.225	—	—	—	70.5	5080	265
30	0.965	0.225	0.225	0.325	0.225	—	—	—	68.0	4780	260

(以下次頁に続く)

試料名	組成					Pb量 (モル%)	添加物 (モル%)	K <sub>2</sub> S	ε <sub>2</sub> /ε <sub>0</sub>	d <sub>11</sub> × 10 <sup>-12</sup> / n	T <sub>c</sub> (°)	
	A	W	X	Y	Z							
31	0.960	0.225	0.225	0.325	0.225	Ca 2.5	—	68.0	5060	600	280	
32	0.985	0.225	0.225	0.325	0.225	Ca 5.0	—	66.5	5410	590	200	
※ 33	0.910	0.225	0.225	0.325	0.225	Ca 7.5	—	68.0	4720	495	155	
34	0.960	0.225	0.225	0.325	0.225	Ba 2.5	—	67.0	5080	590	225	
35	0.985	0.225	0.225	0.325	0.225	Ba 5.0	—	65.5	5620	585	190	
※ 36	0.910	0.225	0.225	0.325	0.225	Ba 7.5	—	60.5	5080	485	145	
37	0.960	0.225	0.225	0.325	0.225	Sr 2.5	—	67.5	5070	595	225	
38	0.985	0.225	0.225	0.325	0.225	—	Na <sub>2</sub> O 5	—	68.0	4750	585	240
39	0.985	0.225	0.225	0.325	0.225	—	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	—	67.0	4690	565	245
40	0.985	0.225	0.225	0.325	0.225	—	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	—	68.0	4810	605	240
41	0.960	0.225	0.225	0.325	0.225	Sr 2.5	Li <sub>2</sub> O 5	—	58.5	5510	635	220
42	0.960	0.225	0.225	0.325	0.225	Sr 2.5	SnO <sub>2</sub> 5	—	56.5	5120	580	220
43	0.960	0.225	0.225	0.325	0.225	Ca 2.5	Na <sub>2</sub> O 5	—	58.0	5890	620	215
44	0.960	0.225	0.225	0.325	0.225	Ca 2.5	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	—	66.5	5150	580	220
45	0.960	0.225	0.225	0.325	0.225	Ba 2.5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	—	68.0	5260	610	210
46	0.965	0.45	0.15	0.275	0.125	—	—	—	59.0	8880	570	155
47	0.965	0.45	0.15	0.25	0.15	—	—	—	68.0	4660	600	150
48	0.965	0.375	0.125	0.25	0.25	—	—	—	67.0	3430	510	180
49	0.965	0.2625	0.0875	0.325	0.825	—	—	—	75.5	8410	625	245
50	0.965	0.2625	0.0875	0.35	0.30	—	—	—	72.5	3360	570	240
51	0.965	0.875	0.125	0.325	0.175	—	—	—	68.0	8590	530	190
52	0.970	0.30	0.10	0.325	0.275	—	—	—	72.0	4100	620	220
53	0.965	0.30	0.10	0.325	0.275	—	—	—	71.0	4080	605	225
54	0.960	0.30	0.10	0.325	0.275	—	—	—	69.5	8990	570	230
55	0.985	0.30	0.10	0.325	0.275	Ca 2.5	Li <sub>2</sub> O 5	—	68.0	4500	570	200
56	0.985	0.30	0.10	0.325	0.275	Sr 2.5	Na <sub>2</sub> O 5	—	67.0	4530	565	185
57	0.985	0.30	0.10	0.325	0.275	Ba 2.5	Li <sub>2</sub> O 5	—	67.0	4600	565	190
58	0.985	0.30	0.10	0.325	0.275	Ba 2.5	SnO <sub>2</sub> 5	—	66.0	4650	555	185
※ 59	1.060	0.70	0	0.20	0.10	—	—	—	64.5	2980	460	210
60	0.980	0.70	0	0.20	0.10	—	—	—	70.5	9560	585	280
61	0.960	0.70	0	0.20	0.10	—	—	—	68.5	3440	545	220

(以下次頁に続く)

試 料 名	組 成				Pb置換 (モル%)	添加物 (モル%)	$K_{33}$ (%)	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$	$d_{33}$ $\times 10^{-12}/m$	$T_c$ (°C)
	A	W	X	Y	Z					
62	0.980	0.60	0	0.20	0.20	-	-	8230	555	245
63	0.980	0.50	0	0.25	0.25	-	-	9350	600	265
64	0.980	0.50	0	0.275	0.225	-	-	9870	685	270
65	0.980	0.60	0	0.275	0.125	-	-	9180	545	250
66	0.980	0.70	0	0.225	0.075	-	-	8260	535	225
67	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Sr 2.5	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	4130	605	215
68	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Sr 2.5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	4250	660	210
69	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Ca 2.5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	4280	670	216
70	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Ca 2.5	SrO <sub>2</sub> 5	4210	630	225
71	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Ba 2.5	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 5	4180	625	210
72	0.950	0.60	0	0.25	0.15	Ba 2.5	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	4110	605	215
73	0.985	0.225	0.225	0.325	0.225	-	-	4350	585	255
74	0.985	0.225	0.225	0.325	0.225	-	-	4690	560	255
75	0.985	0.225	0.225	0.825	0.225	-	-	4670	575	285

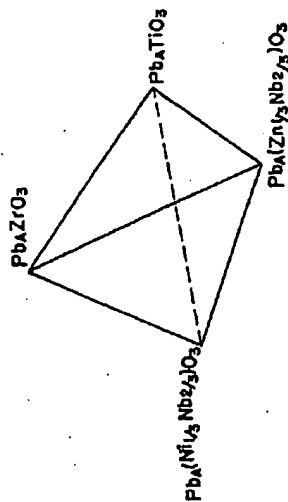
## 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明における基本組成の四元組成図、第2図は組成Aと圧電特性( $d_{33}$ ,  $K_{33}$ )及びキュリー点( $T_c$ )との関係を示す図表である。

出願人 住友特殊金属材料株式会社

代理人 押 田 良 久

第1図



第2図

